Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004495

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-080900

Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

17. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2004年 3月19日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-080900

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

番亏
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad

under the Paris Convention, is

JP2004-080900

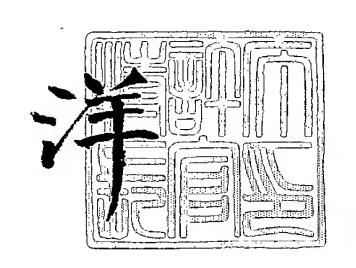
出 願 人

チッソ株式会社

Applicant(s):

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 4月20日





1/E

【書類名】 特許願 【整理番号】 780189 平成16年 3月19日 【提出日】 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H05B 33/14 C09K 11/06 C07C 15/28 【発明者】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所 【住所又は居所】 内 王 【氏名】 国防 【発明者】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所 【住所又は居所】 内 【氏名】 内田 学 【発明者】

神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所 【住所又は居所】 内

小池 俊弘 【氏名】 【発明者】

神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所 【住所又は居所】 内

川島 正敏 【氏名】 【特許出願人】

【識別番号】 000002071 【氏名又は名称】 チッソ株式会社 【代表者】 岡田 俊一 【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】 【予納台帳番号】 012276 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】

> 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記の式(1)で表される発光材料。

式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、独立して、水素または炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルであり、この炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルにおける任意の $-CH_2$ -は-O-で置き換えられてもよく; $R^5 \sim R^{1-1}$ は、独立して、水素、炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル、炭素数 $3 \sim 12$ のシクロアルキル、または炭素数 $6 \sim 12$ のアリールであり、この炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルにおける任意の $-CH_2$ -は-O-または炭素数 $6 \sim 12$ のアリーレンで置き換えられてもよく、この炭素数 $3 \sim 12$ のシクロアルキルにおける任意の水素は炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルまたは炭素数 $1 \sim 12$ のアリールで置き換えられてもよく、この炭素数 $1 \sim 12$ のアリールにおける任意の水素は炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル、炭素数 $1 \sim 12$ のアリールまたは炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル、炭素数 $1 \sim 12$ のアリールで置き換えられてもよく;そして、 $1 \sim 12$ 0のアリールまたは炭素数 $1 \sim 12$ 0のアリールで置き換えられてもよく;そして、 $1 \sim 12$ 0のアリールで置き換えられてもよく;そして、 $1 \sim 12$ 0のアリールで置き換えられてもよく;そして、 $1 \sim 12$ 0のアリールまたは炭素数 $1 \sim 12$ 0のアリールで置き換えられてもよく;そして、 $1 \sim 12$ 0のアリールで置き換え

式 (2-1) ~ (2-15) 中、 R^{12} は式 (1) における R^{1} ~ R^{4} と同一であり;そして、Ar は式 (3) で表される非縮合環系アリールであり;

式 (3) 中、nは $0\sim5$ の整数であり;そして、 $R^{13}\sim R^{21}$ は、独立して、水素、炭素数 $1\sim12$ のアルキル、または炭素数 $6\sim12$ のアリールであり、この炭素数 $1\sim12$ のアルキルにおける任意の $-CH_2$ ーは-O-で置き換えられてもよく、この炭素数 $6\sim12$ のアリールにおける任意の水素は炭素数 $1\sim12$ のアルキル、炭素数 $3\sim12$ のシクロアルキルまたは炭素数 $6\sim12$ のアリールで置き換えられてもよい。

【請求項2】

式 (1) における X が、下記の式 (2-1) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} R^{12} (2-1)

式 (2-1) 中、 $R^{1/2}$ およびAr は請求項1と同一である。

【請求項3】

式 (1) における X が、下記の式 (2-2) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

$$R^{12}$$
 R^{12}
 R^{12}
 R^{12}
 R^{12}
 R^{12}
 R^{12}

式 (2-2) 中、 $R^{1/2}$ およびArは請求項1と同一である。

【請求項4】

式 (1) における X が、下記の式 (2-3) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

$$R^{12}$$
 R^{12} Ar (2-3)

式 (2-3) 中、 $R^{1/2}$ およびAr は請求項1と同一である。

【請求項5】

式 (1) における X が、下記の式 (2-4) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} R^{12}

式 (2-4) 中、 $R^{1/2}$ およびArは請求項1と同一である。

【請求項6】

式 (1) における X が、下記の式 (2-5) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

式 (2-5) 中、 $R^{1/2}$ およびArは請求項1と同一である。

【請求項7】

式 (1) における Xが、下記の式 (2-6) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

$$R^{12}$$
 R^{12} (2-6)

式 (2-6) 中、 $R^{1/2}$ およびAr は請求項1と同一である。

【請求項8】

式(1)におけるXが、下記の式(2-7)で表される基である、請求項1に記載の発光 材料。

式 (2-7) 中、 $R^{1/2}$ およびAr は請求項1と同一である。

【請求項9】

式 (1) における X が、下記の式 (2-8) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

$$Ar$$
 R^{12} Ar (2-8) R^{12} R^{12}

式 (2-8) 中、 $R^{1/2}$ およびAr は請求項1と同一である。

【請求項10】

式 (1) における X が、下記の式 (2-9) で表される基である、請求項 1 に記載の発光 材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} R^{12} R^{12}

式 (2-9) 中、 $R^{1/2}$ およびAr は請求項1と同一である。

【請求項11】

式 (1) における X が、下記の式 (2-10) で表される基である、請求項1に記載の発光材料。

$$Ar$$
 Ar R^{12} R^{12} Ar Ar

式 (2-10) 中、 R^{12} およびArは請求項1と同一である。

【請求項12】

式 (1) における X が、下記の式 (2-11) で表される基である、請求項 1 に記載の発光材料。

式 (2-11) 中、 R^{12} およびArは請求項1と同一である。

【請求項13】

式 (1) における X が、下記の式 (2-12) で表される基である、請求項 1 に記載の発光材料。

式 (2-12) 中、 R^{12} およびArは請求項1と同一である。

【請求項14】

式 (1) における X が、下記の式 (2-13) で表される基である、請求項 1 に記載の発光材料。

式 (2-13) 中、 R^{12} およびAr は請求項1と同一である。

【請求項15】

式 (1) における X が、下記の式 (2-14) で表される基である、請求項 1 に記載の発光材料。

式 (2-14) 中、 R^{12} およびArは請求項1と同一である。

【請求項16】

式 (1) における X が、下記の式 (2-15) で表される基である、請求項 1 に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} Ar R^{12} Ar

式 (2-15) 中、 R^{12} およびArは請求項1と同一である。

【請求項17】

【請求項18】

 $R^1 \sim R^4$ および $R^{1\ 2}$ が、独立して、水素、メチルまたは t-ブチルであり、 $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、メチル、 t-ブチル、 フェニル、 1-ナフチル、 2-ナフチル、 4-t-ブチルフェニル、または m-ターフェニル - 5' -イルであり;そして A r が

下記の式 (4-1) ~ (4-16) で表される基の群から選ばれる、請求項 1~16 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項19】

 $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、メチル、t ーブチル、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、4 ー t ーブチルフェニル、またはm ーターフェニルー5'ーイルであり; $R^{1\ 2}$ が、独立して、水素、メチルまたはt ーブチルであり;そしてn が $0\sim 3$ の整数である、請求項 $1\sim 1$ 6 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項20】

 $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、メチル、t ーブチル、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、4 ー t ーブチルフェニル、またはm ーターフェニルー5'ーイルであり; $R^{1\ 2}$ が、独立して、水素、メチルまたはt ーブチルであり;そしてAr が下記の式(4 ー 1) ~(4 ー 1 6)で表される基の群から選ばれる、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項21】

 $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1-ナフチル、 2-ナフチル、4-t-ブチルフェニル、またはm-ターフェニル-5'-イルであり; R¹²が、独立して、水素、メチルまたは t ーブチルであり; そして n が 0 ~ 3 の整数で ある、請求項1~16のいずれか1項に記載の発光材料。

【請求項22】

 $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1-ナフチル、 2ーナフチル、4-t-ブチルフェニル、またはm-ターフェニル-5'ーイルであり; R¹²が、独立して、水素、メチルまたはtーブチルであり;そしてArが下記の式(4 -1)~(4-16)で表される基の群から選ばれる、請求項1~16のいずれか1項に 記載の発光材料。

【請求項23】

 $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、 1ーナフチル、2ーナフチル、4-t-ブチルフェニル、またはm-ターフェニル-5'-イルであり;そしてnが0~3の整数である、請求項1~16のいずれか1項に記載の発 光材料。

【請求項24】

 $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、 1ーナフチル、2ーナフチル、4-t-ブチルフェニル、またはm-ターフェニルー5'-イルであり;そしてArが下記の式(4-1)~(4-16)で表される基の群から選ば れる、請求項1~16のいずれか1項に記載の発光材料。

$$(4-1) \qquad (4-2) \qquad (4-3) \qquad (4-4)$$

$$(4-5) \qquad (4-6) \qquad (4-7) \qquad (4-8)$$

$$(4-10) \qquad (4-11)$$

$$(4-11) \qquad (4-11)$$

$$(4-12) \qquad (4-13) \qquad (4-16)$$

【請求項25】

 $R^1 \sim R^4$ および $R^{1\ 2}$ が水素であり; $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、フェニル、 1 ーナフチル、 2 ーナフチル、 4 ー t ーブチルフェニル、または m ーターフェニルー 5 ・ イルであり;そして n が 0 である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項26】

 $R^1 \sim R^4$ および $R^{1\ 2}$ が水素であり; $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、フェニル、 1 ーナフチル、 2 ーナフチル、 4 ー t ーブチルフェニル、または m ーターフェニルー 5 ・ イルであり;そして n が 1 である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項27】

 $R^1 \sim R^4$ および $R^{1\ 2}$ が水素であり; $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、フェニル、 1 ーナフチル、 2 ーナフチル、 4 ー t ーブチルフェニル、または m ーターフェニルー 5 ・ イルであり;そして n が 2 である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項28】

 $R^1 \sim R^4$ および $R^{1\ 2}$ が水素であり; $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、フェニル、 1 ーナフチル、 2 ーナフチル、 4 ー t ーブチルフェニル、または m ーターフェニルー 5 ・イルであり;そして n が 3 である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項29】

陽極および陰極により挟持された、少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層を、 基板上に有する有機電界発光素子において、該発光層が請求項1~28のいずれか1項に 記載の発光材料を含有する有機電界発光素子。

【請求項30】

発光層が、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム 錯体、および白金錯体から選ばれる少なくとも1つを、発光性のドーパントとして含有す る、請求項29に記載の有機電界発光素子。

【請求項31】

電子輸送層がキノリノール系金属錯体を含有する、請求項29または30に記載の有機電出証券2005-3036199

界発光素子。

【請求項32】

電子輸送層がピリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体の少なくとも1つを含有する、請求項29または30に記載の有機電界発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光材料およびこれを用いた有機電界発光素子

【技術分野】

[0001]

本発明は、アントラセン骨格を有する新規な発光材料、この発光材料を用いた有機電界発 光素子(以下、有機EL素子と略記する。)等に関する。

【背景技術】

[0002]

近年、次世代のフルカラーフラットパネルディスプレイとして有機EL素子が注目され、 青色、緑色、赤色の発光材料の研究開発が活発になされている。発光材料のうち特に青色 発光材料の改良が求められている。これまでに報告された青色発光材料は、ジスチリルア リーレン誘導体(例えば特許文献1を参照)、亜鉛金属錯体(例えば特許文献2を参照) 、アルミニウム錯体(例えば特許文献3を参照)、芳香族アミン誘導体(例えば特許文献 4を参照)およびアントラセン誘導体(例えば特許文献5を参照)等である。アントラセ ン誘導体を発光材料に用いた例は、特許文献5の他に非特許文献1、特許文献6、特許文 献7および特許文献8に開示されている。非特許文献1では、ジフェニルアントラセン化 合物が用いられているが、結晶性が高く、成膜性が悪いという問題があった。特許文献6 、特許文献7および特許文献8には、発光材料としてフェニルアントラセン構造を有する 誘導体を用いた有機EL素子が開示されている。特許文献5には、発光材料としてナフタ レン置換したアントラセン誘導体を用いた有機EL素子が開示されている。しかし、これ らの化合物はいずれも対称的な分子構造を持っており、結晶性が高い可能性が懸念される 。特許文献9、特許文献10、特許文献11および特許文献12には、結晶性を低下させ アモルファス状態の良好な膜を形成するために、発光材料として2つ以上のアントラセン 環を有する化合物を用いた有機EL素子が提案されている。これらの材料によって、青緑 色の発光が得られたと報告されている。

[0003]

より高輝度、長寿命の青色有機EL素子を得るために、発光層に少量の蛍光色素をドーピングする方法が提案されている。非特許文献2には、ナフタレン置換したアントラセン誘導体をホスト化合物、ペリレン誘導体をドーパントとして用いた有機EL素子が開示されている。特許文献13には、アントラセン誘導体をホスト化合物、アミン含有スチリル誘導体をドーパントとして用いた有機EL素子が開示されている。

$[0\ 0\ 0\ 4\]$

この他、特許文献14には、ナフタレン置換したフェニルアントラセン誘導体を正孔輸送材料として使用した例が開示されているが、発光材料としては使用されていない。

【特許文献1】特開平02-247278号公報

【特許文献2】特開平06-336586号公報

【特許文献3】特開平05-198378号公報

【特許文献4】特開平06-240248号公報

【特許文献5】特開平11-3782号公報

【特許文献6】特開平11-312588号公報

【特許文献7】特開平11-323323号公報

【特許文献8】特開平11-329732号公報

【特許文献9】特開平8-12600号公報

【特許文献10】特開平11-111458号公報

【特許文献11】特開2000-344691号公報

【特許文献12】特開2002-154993号公報

【特許文献13】国際公開第01/21729号明細書

【特許文献14】特開2000-182776号公報

【非特許文献 1】 Applied Physics Letters, 56(9), 799(1990)

【非特許文献 2】 Applied Physics Letters, 80(17), 3201(2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

本発明は、このような従来技術が有する課題に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、有機EL素子において、素子の高い発光効率、低い駆動電圧、優れた耐熱性、長い寿命等に寄与する発光材料、特に青色の発色に優れた発光材料を提供することである。さらに本発明の目的は、この発光材料を用いた有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本発明者らは鋭意検討した結果、アントラセンを基本骨格とし非対称な構造を有する特定の化合物を、有機EL素子の発光層に単独で用いるか、または他の発光材料もしくは発光性ドーパントと組合せることにより、発光効率が高く、高輝度、長寿命、かつ低電圧で駆動できる有機EL素子を得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

[0007]

本発明で用いる用語は、次のように定義される。アルキルは直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、この基において任意の $-CH_2-m-O-$ またはアリーレン等で置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、複数の基または原子が別の基で置き換えられるときには、それぞれが異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて任意の $-CH_2-m-O-$ またはフェニレンで置き換えられてもよい場合には、アルコキシフェニル、アルコキシフェニルアルキル、アルコキシアルキルフェニルアルキル、アルキルフェニルアルコキシ、フェニルアルコキシアルキルフェールでルキルであってもよい。アルキルフェニルアルコキシ、アルキルフェニルアルコキシボアルコキシボアルコキシボアルコキシボアルコキシボのであいてもよい。そして、これらの基におけるアルコキシおよびアルコキシアルキルの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。ただし、本発明において、任意の $-CH_2-m-O-$ で置き換えられることを含まない。また、本明細書中では「式(1)で表される化合物」や「式(2-1)で表される基」等のことを、それぞれ「化合物(1)」や「基(2-1)」等のように表記することがある。

[0008]

上記の課題は以下に示す各項によって解決される。

[1] 下記式(1)で表される発光材料。

式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、独立して、水素または炭素数 $1 \sim 1$ 2のアルキルであり、この炭素数 $1 \sim 1$ 2のアルキルにおける任意の $-CH_2$ - は- 0 - で置き換えられてもよく; $R^5 \sim R^{1-1}$ は、独立して、水素、炭素数 $1 \sim 1$ 2のアルキル、炭素数 $3 \sim 1$ 2のシクロアルキル、または炭素数 $6 \sim 1$ 2のアリールであり;この炭素数 $1 \sim 1$ 2のアルキルにおける任意の $-CH_2$ - は- 0 - 2 - 2 のアリーレンで置き換えられてもよく;この炭素数 $3 \sim 1$ 2 のシクロアルキルにおける任意の水素は炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキルまたは炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアリールで置き換えられてもよく;この炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキル、炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアリールで置き換えられてもよく;この炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキル、炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアリールで置き換えられてもよく;この炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアリールで置き換えられてもよく;このシクロアルキル、炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアリール、または炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキル、炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアリールで置き換

えられてもよく; Xは、下記の式 (2-1) ~ (2-15) で表される基の群から選ばれる1つであり;

式 (2-1) ~ (2-15) 中、 R^{12} は式 (1) における R^{1} ~ R^{4} と同一であり; Ar は式 (3) で表される非縮合環系アリールであり;

式(3)中、nは $0\sim5$ の整数であり; $R^{1/3}\sim R^{1/2}$ は、独立して、水素、炭素数 $1\sim1$ 2のアルキルまたは炭素数 $6\sim1$ 2のアリールであり;この炭素数 $1\sim1$ 2のアルキルにおける任意の-CH $_2$ ーは-Oーで置き換えられてもよく;この炭素数 $6\sim1$ 2のアリールにおける任意の水素は炭素数 $1\sim1$ 2のアルキル、炭素数 $3\sim1$ 2のシクロアルキルまたは炭素数 $6\sim1$ 2のアリールで置き換えられてもよい。

[0009]

[2] 式(1)におけるXが、下記の式(2-1)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} R^{12} (2-1)

式 (2-1) 中、 $R^{1/2}$ およびArは [1] 項と同一である。

[3] 式(1)におけるXが、下記の式(2-2)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 R^{12}
 R^{12}
 R^{12}
 R^{12}
 R^{12}

式 (2-2) 中、 $R^{1/2}$ およびArは [1] 項と同一である。

[4] 式(1)におけるXが、下記の式(2-3)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 R^{12} Ar (2-3)

式 (2-3) 中、 $R^{1/2}$ およびArは [1] 項と同一である。

[0010]

[5] 式(1)におけるXが、下記の式(2-4)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} R^{12}

式 (2-4) 中、 $R^{1/2}$ およびArは [1] 項と同一である。

[6] 式(1)におけるXが、下記の式(2-5)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

式 (2-5) 中、 $R^{1/2}$ およびArは [1] 項と同一である。

[7] 式(1)におけるXが、下記の式(2-6)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 R^{12} (2-6)

式 (2-6) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[8] 式 (1) における X が、下記の式 (2-7) で表される基である、前記 [1] 項 に記載の発光材料。

式 (2-7) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[9] 式 (1) における X が、下記の式 (2-8) で表される基である、前記 [1] 項 に記載の発光材料。

$$Ar R^{12}$$
 $-Ar (2-8)$
 $R^{12} R^{12}$

式 (2-8) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[10] 式(1)におけるXが、下記の式(2-9)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} R^{12} R^{12} R^{12}

式 (2-9) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[0011]

[11] 式(1)におけるXが、下記の式(2-10)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$Ar$$
 Ar
 R^{12}
 R^{12}
 Ar
 Ar
 R^{12}
 Ar

式 (2-10) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[12] 式(1)における Xが、下記の式(2-11)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

式 (2-11) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[13] 式(1)における Xが、下記の式(2-12)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

式 (2-12) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[14] 式(1)におけるXが、下記の式(2-13)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

式 (2-13) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[15] 式(1)におけるXが、下記の式(2-14)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

式 (2-14) 中、 R^{12} およびArは「1」項と同一である。

[16] 式(1)におけるXが、下記の式(2-15)で表される基である、前記[1]項に記載の発光材料。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} Ar R^{12} Ar

式 (2-15) 中、 R^{12} およびArは [1] 項と同一である。

[0012]

[17] $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が、独立して、水素、メチルまたは t ーブチルであり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、メチル、 t ーブチル、フェニル、 1 ーナフチル、 2 ーナフチル、 4 ー t ーブチルフェニル、 または m ーターフェニルー 5 ・ 1 ーイルであり; そして 1 の 1 の整数である、前記 1 ~

してArが下記の式 $(4-1) \sim (4-16)$ で表される基の群から選ばれる、前記 [1] \sim [16] のいずれか1項に記載の発光材料。

[19] $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{1\ 1}$ が、独立して、水素、メチル、t ーブチル、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、4 ー t ーブチルフェニル、またはm ークーフェニルー5' ーイルであり; $R^{1\ 2}$ が、独立して、水素、メチルまたは t ーブチルであり;そしてn が0 ~ 3 の整数である、前記 [1] \sim [16] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[20] $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、メチル、 t-ブチル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-tーブチルフェニル、またはm-ターフェニルー5'ーイルであり; R^{12} が、独立して、水素、メチルまたは t-ブチルであり;そしてArが前記の式(4-1)~(4-16)で表される基の群から選ばれる、前記 [1] ~ [16] のいずれか1項に記載の発光材料。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

[21] $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-tーブチルフェニル、またはm-ターフェニルー5'ーイルであり; R^{12} が、独立して、水素、メチルまたはt-ブチルであり;そしてn が $0\sim 3$ の整数である、前記 [1] \sim [16] のいずれか1項に記載の発光材料。

[22] $R^1 \sim R^4$ が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-tーブチルフェニル、またはm-ターフェニルー5'ーイルであり; R^{12} が、独立して、水素、メチルまたはt-ブチルであり;そしてArが前記の式(4-1)~(4-16)で表される基の群から選ばれる、前記[1]~[16]のいずれか1項に記載の発光材料。

[0015]

[23] $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フ 出証特 2005-3036199 ェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-t-ブチルフェニル、または<math>m-ターフェニル-5'-イルであり;そして<math>nが0~3の整数である、前記 [1] ~ [16] のいずれか1項に記載の発光材料。

[24] $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、4 ー t ーブチルフェニル、またはm ーターフェニルー5'ーイルであり;そしてAr が前記の式(4 ー 1) ~(4 ー 1 6)で表される基の群から選ばれる、前記[1]~[16]のいずれか1項に記載の発光材料。

[0016]

[25] $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、4 ー t ーブチルフェニル、またはm ーターフェニルー5'ーイルであり;そしてn が 0 である、前記 $[1] \sim [16]$ のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[0017]

[26] $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、4 ー t ーブチルフェニル、またはm ーターフェニルー 5 ・ 1 ーイルであり;そしてn が 1 である、前記 1 ~ 1 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[0018]

[27] $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、4ーtーブチルフェニル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そしてnが2である、前記 [1] \sim [16] のいずれか1項に記載の発光材料。

[0019]

[28] $R^1 \sim R^4$ および R^{12} が水素であり; $R^5 \sim R^{11}$ が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、4ーtーブチルフェニル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そしてnが3である、前記 [1] ~ [16] のいずれか1項に記載の発光材料。

[0020]

[29] 陽極および陰極により挟持された、少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層を、基板上に有する有機電界発光素子において、該発光層が前記[1]~[28]のいずれか1項に記載の発光材料を含有する有機電界発光素子。

[30] 発光層が、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム錯体、および白金錯体から選ばれる少なくとも1つを、発光性のドーパントとして含有する、前記[29]項に記載の有機電界発光素子。

[31] 電子輸送層がキノリノール系金属錯体を含有する、前記 [29] または [30] 項に記載の有機電界発光素子。

[32] 電子輸送層がピリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体の少なくとも1つを含有する、前記[29]または[30]項に記載の有機電界発光素子。

【発明の効果】

$[0\ 0\ 2\ 1\]$

本発明の発光材料は、蛍光量子収率が高いこと、耐熱性が高いこと等から、有機EL素子の発光層に用いる化合物、特にホストとして適している。本発明の発光材料は、様々な色の発光に使用できるが、特に青色発光に優れている。この発光材料を用いることで、高い発光効率、低い駆動電圧、優れた耐熱性、長い寿命を有する有機EL素子を得ることができる。本発明の有機EL素子を用いることにより、フルカラー表示等の高性能のディスプレイ装置を作成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0022]

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の第1は、式(1)で表される、アントラセン骨格を有する発光材料である。

式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、独立して、水素または炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルである。炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルの具体例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s e c - ブチル、t - ブチル、t - ペンチル、ネオペンチル、t - ペンチル、t - スチルペンチル、t - スチルペキシル等である。

[0023]

この炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキルにおける任意の- C H_2 - は- O - で置き換えられてもよい。任意の- C H_2 - が- O - で置き換えられた炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキルの具体例は、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n - ブチルオキシ、n + ジェーブチルオキシ、n + ジェーブチルオキシ、n + ジェーベンチルオキシ、n + ジェーベンチルオキシ、n + ジェーベンチルオキシ、n + ジェーベンチルオキシ、n + ジェーベンチルオキシ、n + ジェーベキシルオキシ、n + ジャである。

[0024]

 $R^1 \sim R^4$ の好ましい例は、水素、メチルおよび t ーブチルであり、特に好ましい例は水素である。

[0025]

 $R^5 \sim R^{1-1}$ は、独立して、水素、炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル、炭素数 $3 \sim 12$ のシクロアルキル、または炭素数 $6 \sim 12$ のアリールである。炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルの具体例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、t-ペンチル、ネオペンチル、n-ペキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、5-メチルヘキシル等である。

[0026]

この炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキルにおける任意の- C H_2 - は- O - または炭素数 $6 \sim 1$ 2 のアリーレンで置き換えられてもよい。任意の- C H_2 - が- O - で置き換えられた炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキルの具体例は、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n - ブチルオキシ、イソブチルオキシ、sec- ブチルオキシ、n - ブチルオキシ、イソペンチルオキシ、n + シ、n + で

任意の $-CH_2-in-O-in$ で置き換えられ、かつ任意の $-CH_2-in$ 炭素数 $6\sim 12$ のアリーレンで置き換えられた炭素数 $1\sim 12$ のアルキルの具体例は、フェノキシ、o-hリルオキシ、m-hリルオキシ、p-hリルオキシ、1-tフトキシ、2-tフトキシ、2, 4-inジメチルフェノキシ、2, 6-iジメチルフェノキシ、2, 4, 6-iリオシ、1-iジステルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグチルフェノキシ、1-iグキシ

等である。

[0027]

炭素数3~12のシクロアルキルの具体例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等である。

[0028]

この炭素数 $3 \sim 1$ 2 のシクロアルキルにおける任意の水素は炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキルまたは炭素数 $6 \sim 1$ 2 のアリールで置き換えられてもよい。任意の水素が炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキルで置き換えられた炭素数 $3 \sim 1$ 2 のシクロアルキルの具体例は、 2 - x チルシクロヘキシル、 3 - x チルシクロヘキシル、 4 - x チルシクロヘキシル、 2 , 4 、 6 - x リメチルシクロヘキシル、 2 - x ・ 2 - x ・ 3 - x ・ 3 - x ・ 4 -

[0029]

炭素数6~12のアリールの具体例は、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル等である

[0030]

この炭素数6~12のアリールにおける任意の水素は炭素数1~12のアルキル、炭素数 3~12のシクロアルキルまたは炭素数6~12のアリールで置き換えられてもよい。任 意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられた炭素数6~12のアリールの具体 例は、oートリル、mートリル、pートリル、2-ビフェニルイル、3-ビフェニルイル 、4ービフェニルイル、2,4ージメチルフェニル、2,6ージメチルフェニル、2,4 , 6-トリメチルフェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジt-ブチルフェニル、 2, 4, 6ートリtーブチルフェニル等である。任意の水素が炭素数3~12のシクロア ルキルで置き換えられた炭素数6~12のアリールの具体例は、4ーシクロヘキシルフェ ニル等である。任意の水素が炭素数6~12のアリールで置き換えられた炭素数6~12 のアリールの具体例は、m-ターフェニル-2', -イル、m-ターフェニル-4', -イル 、m-ターフェニルー5' ーイル、o-ターフェニルー3' ーイル、o-ターフェニルー 4'ーイル、pーターフェニルー2'ーイル等である。任意の水素が炭素数12~18の 非縮合環系アリールで置き換えられた炭素数6~12のアリールの具体例は、mーターフ エニルー2ーイル、m-ターフェニルー3ーイル、m-ターフェニルー4ーイル、o-タ ーフェニルー2ーイル、oーターフェニルー3ーイル、oーターフェニルー4ーイル、p ーターフェニルー2ーイル、pーターフェニルー3ーイル、pーターフェニルー4ーイル 、5' ーフェニルーmーターフェニルー2ーイル、5' ーフェニルーmーターフェニルー 3-イル、5'-フェニルーm-ターフェニルー4-イル、m-クアテルフェニル等であ

[0031]

 $R^5 \sim R^{1\ 1}$ の好ましい例は、水素、メチル、t ーブチル、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、4 ー t ーブチルフェニル、m ーターフェニルー5 ・ ーイルである。より好ましい例は、水素、フェニル、1 ーナフチル、2 ーナフチル、m ーターフェニルー5 ・ ーイルである。

[0032]

Xは、下記の基(2-1)~(2-15)から選ばれる1つである。

式(2-1)~(2-15)中、Arは後に詳しく説明する通り式(3)で表される非縮合環系アリールであり、本発明の発光材料の特徴を形成する重要な役割を持つ。Xのフェニルのアントラセンが連結している位置を基準にして、Arがオルト位に置換すると、基本骨格に由来する青色の発光波長を維持できるので好ましい。Arがパラ位に置換すると、化合物の剛直性が増し、耐熱性が優れ、寿命が長くなる。Arがメタ位に置換すると、両者の中間の特徴を化合物にもたらす。素子の設計に基づき発光材料に期待される発光波長、耐熱性、寿命等を考慮して、Arの置換する数やその位置を適宜選択することによって、目的に合致した化合物を得ることができる。

[0033]

 $R^{1\ 2}$ は式(1)における $R^1\sim R^4$ と同一である。その具体例は前述の $R^1\sim R^4$ の具体例と同一である。 $R^{1\ 2}$ の好ましい例は、水素、メチルおよび t ーブチルであり、より好ましい例は水素である。

[0034]

式 (2-1) ~ (2-15) のいずれか1つにおいて、複数の R^{12} は同一であってもよいし、または異なっていてもよい。式 (2-4) ~ (2-15) のいずれか1つにおいて、複数のArは同一であってもよいし、または異なっていてもよい。

[0035]

Arは式(3)で表される非縮合環系アリールである。

[0036]

式(3)中、nは0~5の整数であり、好ましくは0~3である。

[0037]

前記の、炭素数 $6\sim12$ のアリールの任意の水素を置き換える置換基としての非縮合環系アリールとは、少なくとも2つの単環芳香族基によって構成される1価の基である。その具体例は、ビフェニルやターフェニル等から導かれる1価の基である。Arは前記の定義上フェニルも含むものとする。nが $1\sim5$ の整数である場合、中間のフェニレンは独立して1,2ーフェニレン、1,3ーフェニレンおよび1,4ーフェニレンから任意に選択される。1,2ーフェニレンを選択すると基本骨格に由来する青色の発光波長を維持できるので好ましい。1,4ーフェニレンを選択すると化合物の剛直性が増し、耐熱性が優れ、寿命が長くなる特徴がある。1,3ーフェニレンは両者の中間の特徴を化合物にもたらす。素子の設計に基づき発光材料に期待される波長、耐熱性、寿命等を考慮して、前述のArの条件に、nの数やフェニレンの種類という条件を加味することによって、目的に合致した化合物を得ることができる。

[0038]

 $R^{13} \sim R^{21}$ は、独立して、水素、炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルまたは炭素数 $6 \sim 12$ のアリールである。炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルの具体例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、1-メチル、1-メチル、1-メチル、1-メチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1-

[0039]

この炭素数 $1\sim 1$ 2のアルキルにおける任意の-CH $_2$ -は-O-で置き換えられてもよい。任意の-CH $_2$ -が-O-で置き換えられた炭素数 $1\sim 1$ 2のアルキルの具体例は、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n-ブチルオキシ、n-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、n-ペンチルオキシ、n-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、n-ペンチルオキシ、オペンチルオキシ、n-ペキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、n-ペキシルオキシ、n-ペキシルオキシ、n-ペキシルオキシ、n-ペキシルオキシ等である。

[0040]

炭素数6~12のアリールの具体例は、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル等である。

$[0\ 0\ 4\ 1]$

4' -イル、p-ターフェニル-2' -イル等である。

[0042]

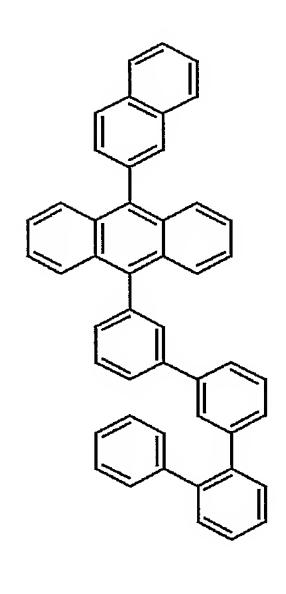
 R^{1} 3 2 1 の好ましい例は、前述のArがフェニル基に置換する位置によっても、Arの中間のフェニレンが、1,2-フェニレンか、1,3-フェニレンか、1,4-フェニレンかによっても、また、nの数によっても異なる。フェニル、ナフチル等のアリールが、置換されるフェニレンの基本骨格側に連結している位置を基準として、オルト位に置換すると、基本骨格に由来する青色の発光波長を維持できる。アリールがパラ位に置換すると、化合物の剛直性が増し、耐熱性が優れ、寿命が長くなる。アリールがメタ位に置換すると、向者の中間の特徴を化合物にもたらす。素子の設計に基づき発光材料に期待される波長、耐熱性、寿命等を考慮して、前述のArの条件、nの数およびフェニレンの種類に、 R^{1} 3 2 1 の種類やその位置という条件を加味することによって、目的に合致した化合物を得ることができる。

[0043]

Arの具体例は下記の式(4-1)~(4-16)で表されるが、本発明はこれらの具体的な基の開示によって限定されることはない。

本発明の発光材料の具体例は以下の式(5)~(89)の化合物であるが、本発明はこれらの具体的な構造の開示によって限定されることはない。

[0045]



(45)

(44) [0051] (46)

[0053]

[0054]

(71) (72)

[0055]

[0059]

上記の具体例の中でも化合物(11)、(12)、(13)、(14)、(18)、(23)、(27)、(28)、(41)、(44)、(56)、(59)、(61)、(68)、(81)、および(84)が好ましい。

[0060]

本発明の発光材料は鈴木カップリング反応のような既知の合成法を利用して合成することができる。鈴木カップリング反応は、塩基の存在下パラジウム触媒を用いて、芳香族ハライドと芳香族ボロン酸とをカップリングする方法である。この方法で化合物(1)を得る反応経路の具体例は下記の通りである。

$$R^9$$
 R^{10} R^{11} R^2 R^{12} R^{12

$$R^1$$
 R^2 R^3 R^{11} R^{11}

上式中、 $R^1 \sim R^{12}$ およびArは前記と同一であり、 $mは1\sim3$ の整数である。

この反応で用いられるパラジウム触媒の具体例は、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ 等である。この反応で用いられる塩基の具体例は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウム t- ボーボトキシド、酢酸ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化カリウム等である。さらに、この反応で用いられる溶媒の具体例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、N, N- ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、t- ボーブチルメチルエーテル、1, 4- ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等である。これらの溶媒は、反応さ

せる芳香族ハライドおよび芳香族ボロン酸の構造に応じて適宜選択できる。溶媒は単独で 用いてもよく、混合溶媒として用いてもよい。

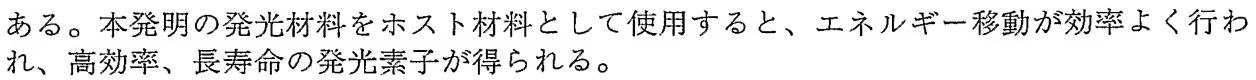
[0062]

 $[0\ 0\ 6\ 1]$

本発明の発光材料は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり様々な色の発光に使用できるが、特に青色発光に適している。本発明の発光材料は、非対称の分子構造を持っているため、有機EL素子作製時にアモルファス状態を形成しやすい。本発明の発光材料は、耐熱性に優れ、電界印加時においても安定である。以上の理由により、本発明の発光材料は電界発光型素子の発光材料として優れている。

[0063]

本発明の発光材料は、ホスト発光材料として有効である。本発明の発光材料の発光波長が 短く青色ホスト発光材料として優れているが、青色以外の発光にも使用することが可能で



[0064]

本発明の第2は、発光層が本発明の式(1)で表される発光材料を含有する有機EL素子である。本発明の有機EL素子は、高効率、長寿命であるばかりでなく、駆動電圧が低く、保存時および駆動時の耐久性が高い。

[0065]

本発明の有機EL素子の構造は各種の態様があるが、基本的には陽極と陰極との間に少なくとも正孔輸送層、発光層、電子輸送層を挟持した多層構造である。素子の具体的な構成の例は、(1)陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、等である。

[0066]

本発明の発光材料は、高い発光量子効率、正孔注入性、正孔輸送性、電子注入性および電子輸送性を持っているので、発光材料として発光層に有効に使用できる。本発明の有機EL素子は、本発明の発光材料のみで発光層を形成することができる。本発明の有機EL素子は、本発明の発光材料と他の発光材料もしくは発光性ドーパント材料と組み合わせることにより、発光輝度や発光効率の向上させたり、青色、緑色、赤色や白色の発光を得ることもできる。有機EL素子の発光効率を高めたり、寿命を長くするためには、本発明の発光材料と他の発光材料もしくは発光性ドーパントと併用することが好ましい。

[0067]

本発明の発光材料と共に発光層に使用できる他の発光材料または発光性ドーパントは、高分子学会編、高分子機能材料シリーズ"光機能材料"、共同出版(1991)、P236に記載されているような昼光蛍光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬等の発光材料、城戸淳二監修、"有機EL材料とディスプレイ"シーエムシー社出版(2001)P155~156に記載されているようなドーパント材料、P170~172に記載されているような3重項材料の発光材料等である。

[0068]

他の発光材料または発光性ドーパントとして使用できる化合物は、多環芳香族化合物、へ テロ芳香族化合物、有機金属錯体、色素、高分子系発光材料、クマリン誘導体、ボラン誘 導体、オキサジン誘導体、スピロ環を有する化合物、オキサジアゾール誘導体、フルオレ ン誘導体等である。多環芳香族化合物の具体例は、アントラセン誘導体、フェナントレン 誘導体、ナフタセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、コロネン 誘導体、ルブレン誘導体等である。ヘテロ芳香族化合物の具体例は、ジアルキルアミノ基 またはジアリールアミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、 ピリジン誘導体、ピラン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、トリフェニ ルアミノ基を有するチオフェン誘導体、キナクリドン誘導体等である。有機金属錯体の具 体例は、亜鉛、アルミニウム、ベリリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム 、イリジウム、白金等と、キノリノール誘導体、ベンゾキサゾール誘導体、ベンゾチアゾ ール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、フェニルピリジン誘導体 、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、ピロール誘導体、ピリジン誘導体、フェナントロ リン誘導体等との錯体である。色素の具体例は、キサンテン誘導体、ポリメチン誘導体、 ポルフィリン誘導体、クマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレ ンチオピラン誘導体、オキソベンズアントラセン誘導体、カルボスチリル誘導体、ペリレ ン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘 導体等の色素が挙げられる。高分子系発光材料の具体例は、ポリパラフェニルビニレン誘 導体、ポリアルキルチオフェン誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体、ポリパラフェ ニレン誘導体等である。

[0069]

特に、発光性のドーパントとしては、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、クマリン誘導体、

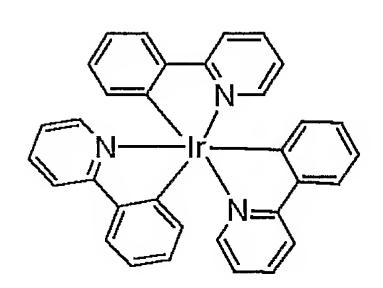
ピラン誘導体、イリジウム錯体または白金錯体が好ましい。ペリレン誘導体の具体例は、3,10-ジ(2,6-ジメチルフェニル)ペリレン、3,10-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)ペリレン、3,10-ジ(2,4,6-トリン、3,10-ジ(2,4,6-トリン、3,4-ジフェニルペリレン、3,4-ジフェニルペリレン、2,5,8,11-テトラーtーブチルペリレン、3,4,9,10-テトラフェニルペリレン、3-(1'-ピレニル)-8,11-ジ(tーブチル)ペリレン、3-(9'-アントリル)-8,11-ジ(tーブチル)ペリレン、3,3'-ビス(8,11-ジ(tーブチル)ペリレニル)等である。ボラン誘導体の具体例は、1,8-ジフェニルー10-(ジメシチルボリル)アントラセン、4-(9'-アントリル)ジメシチルボリルナフタレン、4-(10'-フェニルー9'-アントリル)ジメシチルボリルナフタレン、9-(ジメシチルボリル)アントラセン、9-(4'-ビフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アントラセン、9-(4'-ビフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アントラセン等である。クマリン誘導体の具体例は、クマリン-6、クマリン-334等である。

[0070]

ピラン誘導体の具体例は、下記のDCM、DCJTB等である。

[0071]

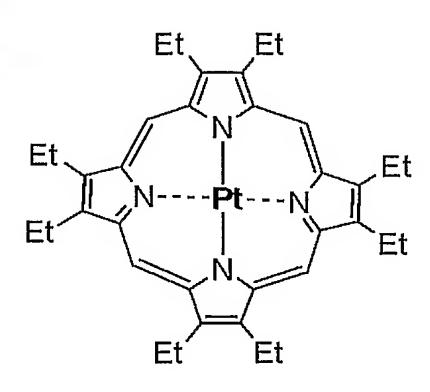
イリジウム錯体の具体例は、下記のIr (ppy)3等である。



$Ir(ppy)_3$

[0072]

白金錯体の具体例は、下記のPtOEP等である。



PtOEP

[0073]

ドーパントの使用量はドーパントによって異なり、そのドーパントの特性に合わせて決めれば良い。ドーパントの使用量の目安は発光材料全体の0.001~50重量%であり、好ましくは0.1~10重量%である。

[0074]

本発明の有機EL素子に使用される電子輸送材料および電子注入材料は、光導電材料において電子伝達化合物として使用できる化合物、有機EL素子の電子注入層および電子輸送層に使用できる化合物の中から任意に選択して用いることができる。

[0075]

このような電子伝達化合物の具体例は、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、トリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、オキシン誘導体の金属錯体、キノキサリン誘導体、キノキサリン誘導体のポリマー、ベンザゾール類化合物、ガリウム錯体、ピラゾール誘導体、パーフルオロ化フェニレン誘導体、トリアジン誘導体、ピラジン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、ボラン誘導体等である。

[0076]

電子伝達化合物の好ましい例は、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体またはフェナ ントロリン誘導体である。キノリノール系金属錯体の具体例は、トリス(8ーヒドロキシ キノリン)アルミニウム(以下、ALQと略記する。)、ビス(10ーヒドロキシベンゾ [h]キノリン) ベリリウム、トリス (4-メチル-8-ヒドロキシキノリン) アルミニウ ム、ビス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリン)ー(4ーフェニルフェノール)アルミ ニウム等である。ピリジン誘導体の具体例は、2,5ービス(6'ー(2',2"ービピ リジル)-1、1-ジメチル-3、4-ジフェニルシロール(以下、PyPySPyPy と略記する)、9,10-ジ(2',2"-ビピリジル)アントラセン、2,5-ジ(2 '. 2"-ビピリジル)チオフェン、2,5-ジ(3',2"-ビピリジル)チオフェン 、6'6"-ジ(2-ピリジル)2,2':4',3":2",2",-クアテルピリジ ン等である。フェナントロリン誘導体の具体例は、4,7ージフェニルー1,10ーフェ ナントロリン、2,9ージメチルー4,7ージフェニルー1,10ーフェナントロリン、 9,10-ジ(1,10-フェナントロリン-2-イル)アントラセン、2,6-ジ(1 , 10-フェナントロリンー5ーイル)ピリジン、1,3,5ートリ(1,10-フェナ ントロリンー5-イル)ベンゼン、9,9'ージフルオルービス(1,10-フェナント ロリンー5ーイル)等である。特にピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体を電子輸送 層または電子注入層に用いると、低電圧、高効率を実現できる。

[0077]

本発明の有機EL素子に使用される正孔注入材料および正孔輸送材料については、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されている化合物や、有機EL素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択

して用いることができる。それらの具体例は、カルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、フタロシアニン誘導体等である。カルバゾール誘導体の具体例は、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾール等である。トリアリールアミン誘導体の具体例は、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、<math>1, 1-ビス(4-ジ-p-h)ルフェニル)シクロヘキサン、N, N' ージフェニルーN, N' ージ (3-メチルフェニル) ー 4, 4' ージアミノビフェニル、N, N' ージフェニルーN, N' ージナフチルー1, 1 ージアミノビフェニル(以下、1 の 1 と略記する。)、1 、1 、1 で 1 、1 で 1 の 1 で 1 の 1

[0078]

[0079]

本発明の有機EL素子は、前記のいずれの構造であっても、基板に支持されていることが好ましい。基板は機械的強度、熱安定性および透明性を有するものであればよく、ガラス、透明プラスチックフィルム等を用いることができる。陽極物質は4 e Vより大きな仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を用いることができる。その具体例は、A u等の金属、C u I、インジウムチンオキシド(以下、I T Oと略記する)、S n O 2、Z n O等である。

[0080]

陰極物質は4 e Vより小さな仕事関数の金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を使用できる。その具体例は、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウム合金、アルミニウム合金等である。合金の具体例は、アルミニウム/弗化リチウム、アルミニウム/リチウム、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム等である。有機EL素子の発光を効率よく取り出すために、電極の少なくとも一方は光透過率を10%以上にすることが望ましい。電極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下にすることが好ましい。なお、膜厚は電極材料の性質にもよるが、通常 $10nm~1\mu$ m、好ましくは10~400nm0mの範囲に設定される。このような電極は、上述の電極物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

[0081]

次に、本発明の発光材料を用いて有機EL素子を作成する方法の一例として、前述の陽極 /正孔注入層/正孔輸送層/本発明の発光材料+ドーパント(発光層)/電子輸送層/陰 極からなる有機EL素子の作成法について説明する。適当な基板上に、陽極材料の薄膜を 蒸着法により形成させて陽極を作製した後、この陽極上に正孔注入層および正孔輸送層の 薄膜を形成させる。この上に本発明の発光材料とドーパントを共蒸着し薄膜を形成させて 発光層とし、この発光層の上に電子輸送層を形成させ、さらに陰極用物質からなる薄膜を 蒸着法により形成させて陰極とすることにより、目的の有機EL素子が得られる。なお、 上述の有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、発光層 、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

[0082]

このようにして得られた有機EL素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を ーの極性として印加すればよく、電圧2~40V程度を印加すると、透明又は半透明の電 極側(陽極又は陰極、および両方)より発光が観測できる。また、この有機EL素子は、 交流電圧を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【実施例】

[0083]

本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

[実施例1] 化合物(56)の合成

窒素雰囲気下、9-プロモー10-(m-ターフェニル)アントラセン4. 85g、 $\beta-$ ナフチレンボロン酸 2. 58gをトルエンとエタノールの混合溶媒 100m1 (トルエン/エタノール=4/1) に溶かし、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0. 58gを加えて 5分間攪拌し、その後、2 Mの炭酸ナトリウム水溶液 10m1を加えて 3時間還流した。加熱終了後反応液を冷却し、有機層を分取して、これを飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を減圧留去して得られた固体を、シリカゲルでカラム精製(溶媒: 2 プタン/トルエン=3/1)を行った後、昇華精製して、目的の化合物 3.5gを得た。 2 MSスペクトルおよびNMR測定により化合物(56)の構造を確認した。他の物性は以下の通りであった。

融点:304℃、結晶温度:185℃ [測定機器:UNIX-DSC7 (PERKIN-ELMER社製); 測定条件: 冷却速度200℃/Min.、昇温速度40℃/Min.]

蛍光量子収率/トルエン溶液: 0.8 [測定機器:V-560(日本分光株式会社製)、FP-777W (日本分光株式会社製)]

[0084]

[実施例2] 化合物(23)の合成

[0085]

[実施例3] 化合物(27)の合成

窒素雰囲気下、9-プロモー10-($\beta-$ ナフチル)アントラセン3.83g、o-クアテルフェニルー3-ボロン酸3.85gをトルエンとエタノールの混合溶媒100m1(トルエン/エタノール=4/1)に溶かし、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.58gを加えて5分間攪拌し、その後、2Mの炭酸ナトリウム水溶液10m1を加えて10時間還流した。加熱終了後反応液を冷却し、有機層を分取して、これを飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を減圧留去して得られた固体を、シリカゲルでカラム精製(溶媒: $^{^{^{\prime}}}$ 2 $^{^{\prime}}$ 2 $^{^{$

[0086]

原料化合物を適宜選択することにより、上記の合成例に準じた方法で、本発明の他の発光材料を合成することができる。

[0087]

[実施例4]

ITOを150nmの厚さに蒸着した25mm×75mm×1.1mmのガラス基板(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空

機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、銅フタロシアニンを入れたモリブデン製蒸着用 ボート、NPDを入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(56)を入れたモリブデン 製蒸着用ボート、ALQを入れたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムを入れたモリ ブデン製蒸着用ボート、およびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ボートを装着 した。真空槽を1×10³ Paまで減圧し、銅フタロシアニンが入った蒸着用ボートを 加熱して、膜厚20nmになるように蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、NPD入り の蒸着用ボートを加熱して、膜厚30nmになるようにNPDを蒸着して正孔輸送層を形 成した。次に、化合物(56)を入れたモリブデン製蒸着用ボートを加熱して、膜厚35 nmになるように蒸着して発光層を形成した。次にALQ入りの蒸着用ボートを加熱して 、膜厚15nmになるようにALQを蒸着して電子輸送層を形成した。以上の蒸着速度は 0.1~0.2 n m/秒であった。その後、弗化リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して、 膜厚 0.5 n m になるように 0.0 0 3 ~ 0.0 1 n m / 秒の蒸着速度で蒸着し、次いで、 アルミニウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚100ヵmになるように0.2~0.5 nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより、有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗 化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約5Vの直流電圧を印加すると、約4mA /cm²の電流が流れ、発光効率2.11m/Wで波長431nmの青色の発光を得た。 また、 50 mA/cm^2 の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 1100 cd/m^2 で、 輝度半減時間は250時間の寿命特性を示した。

[0088]

「実施例5]

化合物(5 6)を化合物(2 3)に替えた以外は、実施例 4 に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 5. 1 Vの直流電圧を印加すると、約 4. 3 m A / c m 2 の電流が流れ、発光効率 2 1 m / Wで波長 4 3 1 n m の 青色 の 発光を得た。また、 5 0 m A / c m 2 の 定電流駆動を行ったところ、初期輝度 1 0 0 0 c d / m 2 で、輝度半減時間は 2 6 0 時間の寿命特性を示した。

[0089]

[実施例6]

ALQをPyPySPyPyに替えた以外は、実施例4に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約3.1 Vの直流電圧を印加すると、約3 mA/c m²の電流が流れ、発光効率3.5 l m/Wで波長432 n mの青色の発光を得た。また、50 mA/c m²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度1600c d/m²で、輝度半減時間は150時間の寿命特性を示した。

[0090]

[実施例7]

ITOを150nmの厚さに蒸着した25mm×75mm×1.1mmのガラス基板(東 京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空 機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、銅フタロシアニンを入れたモリブデン製蒸着用 ボート、NPDを入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(56)を入れたモリブデン 製蒸着用ボート、下記式(90)で表されるペリレン誘導体を入れたモリブデン製蒸着用 ボート、ALQを入れたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムを入れたモリブデン製 蒸着用ボート、およびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ボートを装着した。真 空槽を1×10³ Paまで減圧し、銅フタロシアニンが入った蒸着用ボートを加熱して 、膜厚20nmになるように蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、NPD入りの蒸着用 ボートを加熱して、膜厚30nmになるようにNPDを蒸着して正孔輸送層を形成した。 次に、化合物(56)を入れたモリブデン製蒸着用ボートおよび下記式(90)で表され るペリレン誘導体を入れたモリブデン製蒸着用ボートを加熱して、膜厚35nmになるよ うに共蒸着して発光層を形成した。このときのドープ濃度は、約1重量%であった。次に ALQ入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚15nmになるようにALQを蒸着して電子 輸送層を形成した。以上の蒸着速度は 0.1~0.2 n m/秒であった。その後、弗化リチ ウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚 0.5 nmになるように 0.0 0 3 ~ 0.0 1 n

m/秒の蒸着速度で蒸着し、次いで、アルミニウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚 $100\,\mathrm{nm}$ になるように $0.2\sim0.5\,\mathrm{nm}$ /秒の蒸着速度で蒸着することにより、有機 E L素子を得た。E L T O 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約4.7 V の直流電圧を印加すると、約1.8 m A/c m²の電流が流れ、発光効率 E 4 1 m/Wで波長 E 4 6 8 n m の 青色の発光を得た。また、E 5 0 m A/c m²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 E 1 8 0 0 c d/m² で、輝度半減時間は E 4 1 0 時間の寿命特性を示した

[実施例8]

実施例 7 で用いた化合物(90)を下記式(91)で表されるボラン誘導体に替えた以外は、実施例 7 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。 I T O 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約5 V の直流電圧を印加すると、約1.5 m A / c m²の電流が流れ、発光効率 51 m/Wで波長 472 n m の青色の発光を得た。また、50 m A / c m²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 3200 c d / m² で、輝度半減時間は 220 時間の寿命特性を示した。

[0092]

[実施例9]

実施例 7 で用いたALQをPyPySPyPyに替えた以外は、実施例 7 に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 3 Vの直流電圧を印加すると、約 $1 \, \text{mA/cm}^2$ の電流が流れ、発光効率 $6.5 \, 1 \, \text{m}$ / Wで波長 $467 \, \text{n}$ mの青色の発光を得た。また、 $50 \, \text{mA/cm}^2$ の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 $2600 \, \text{cd/m}^2$ で、輝度半減時間は $230 \, \text{時間の寿命特性を示した。}$

[0093]

[実施例10]

実施例 9 で用いた化合物(9 0)を前記の式(9 1)で表されるボラン誘導体に替えた以外は、実施例 9 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。 I T O 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 3. 2 V の直流電圧を印加すると、約 $1 \, \text{mA/cm}^2$ の電流が流れ、発光効率 $8 \, 1 \, \text{m/W}$ で波長 $4 \, 7 \, 3 \, n \, \text{m}$ の青色の発光を得た。また、 $5 \, 0 \, \text{m}$ A/c m² の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 $4 \, 7 \, 0 \, 0 \, \text{c}$ d/m² で、輝度半減時間は $1 \, 0 \, 0$ 時間の寿命特性を示した。

[0094]

[比較例1]

実施例 4 で用いた化合物(5 6)を下記式(9 2)で表されるアントラセン誘導体に替えた以外は、実施例 4 に準じた方法で有機EL素子を作成した。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 6 Vの直流電圧を印加すると、約 5 m A / c m 2 の電流が流れ、発光効率 1. 2 l m / Wで波長 4 4 0 n m の青色の発光を得た。また、5 0 m A / c m 2 の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 9 5 0 c d / m 2 で、輝度半減時間は 5 0 時間の寿命特性を示した。

[0095]

[比較例2]

実施例 6 で用いた化合物(5 6)を前記の式(9 2)で表されるアントラセン誘導体に替えた以外は、実施例 6 に準じた方法で有機 E L 素子を作成した。 I T O 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 4 . 2 V の直流電圧を印加すると、約 5 . 1 m A / c m 2 の電流が流れ、発光効率 1 . 5 1 m / W で波長 4 4 1 n m の 青色の発光を得た。 また、 5 0 m A / c m 2 の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 1 0 0 0 c d / m 2 で、輝度半減時間は 3 1 時間の寿命特性を示した。

[0096]

[比較例3]

実施例 9 で用いた化合物(5 6)を前記の式(9 2)で表されるアントラセン誘導体に替えた以外は、実施例 9 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。 I T O 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 4 V の直流電圧を印加すると、約 2 m A/c m 2 の電流が流れ、発光効率 4 1 m/Wで波長 4 6 4 n m の青色の発光が得られた。また、 5 0 m A/c m 2 の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 2 4 0 0 c d/m 2 で、輝度半減時間は 7 5 時間の寿命特性を示した。

[0097]

[比較例4]

実施例 7 で用いた化合物(5 6)を下記式(9 3)で表されるアントラセン誘導体に替えた以外は、実施例 7 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。 I T O 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 5 V の直流電圧を印加すると、約 3 . 5 m A / c m^2 の電流が流れ、発光効率 2 1 m / W で波長 4 6 7 n m の 青色の発光が得られた。また、 5 0 m A / c m^2 の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 1 4 0 0 c d / m^2 で、輝度 半減時間は 1 2 5 時間の寿命特性を示した。

[0098]

[比較例5]

実施例 9 で用いた化合物(9 0)を下記式(9 4)で表されるアミン含有スチリル誘導体に替えた以外は、実施例 9 に準じた方法で有機 E L 素子を得た。 I T O 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約 4 V の直流電圧を印加すると、約 1.8 m A / c m 2 の電流が流れ、発光効率 5.2 l m / Wで波長 4 5 5 n m の青色の発光を得た。また、50 m A / c m 2 の定電流駆動を行ったところ、初期輝度 2 8 0 0 c d / m 2 で、輝度半減時間は 1 0 時間の寿命特性を示した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

有機電界発光素子において、素子の高い発光効率、低い駆動電圧、優れた耐熱性、長い寿 命等に寄与する発光材料、特に青色の発色に優れた発光材料を提供し、さらに、この発光 材料を用いた有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】

式(1)で表される発光材料およびこれを含有する有機電界発光素子。

$$R^{9}$$
 R^{10}
 R^{11}
 $R^$

 $R^1 \sim R^4$ および R^{12} は、独立して、水素または炭素数 $1 \sim 12$ のアルキルであり; R^1 5 ~ R 1 1 は、独立して、水素、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル、炭素数 3 ~ 1 2 のシクロア ルキル、または炭素数6~12のアリールであり;Arは式(3)で表される非縮合環系 アリールであり; mは1~3の整数であり;

 $n は 0 \sim 5$ の整数であり; R ^{1 3} ~ R ^{2 1} は、独立して、水素、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキ ルまたは炭素数6~12のアリールである。

【選択図】 なし 特願2004-080900

出願人履歴情報

識別番号

[000002071]

1. 変更年月日

1990年 8月23日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏 名 チッソ株式会社